

(1)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-264941

(P2000-264941A)

(43) 公開日 平成12年9月28日(2000.9.28)

(51) IntCl <sup>7</sup>	識別記号	FI	ページ(参考)
C08G 8/04		C08G 8/04	2頁025
	61/02		4頁031
	85/00		4頁032
G03F 7/032		G03F 7/032	4頁033
審査請求 未請求 請求項の数3 O/L (全5頁)			

(21) 出願番号 特願平11-69880  
 (22) 出願日 平成11年3月16日(1999.3.16)

(71) 出願人 000002141  
 住友ベークライト株式会社  
 東京都品川区東品川2丁目5番8号  
 (72) 発明者 天野 浩治  
 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
 ベークライト株式会社内  
 (72) 発明者 村山 三孝  
 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
 ベークライト株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトリソスト用ノボラック樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アルカリ溶解速度が十分に制御され、その結果線幅が0.30 $\mu$ mと言う極めて微細なパターン形成を可能とする、ポジ型フォトリソスト用ノボラック樹脂を提供する。

【解決手段】 フェノール類とアルデヒド類とを、芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素を溶媒として使用し、圧力容器中、150℃以上の温度で反応させて得られる生成物を、架橋剤を用いて架橋反応させる。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フェノール類とアルデヒド類とを、無極性溶媒中、高温高圧下で反応させて得られる生成物を、架橋剤を用いて架橋反応させることを特徴とする、フォトレジスト用ノボラック樹脂の製造方法。

【請求項2】 フェノール類とアルデヒド類とを、芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素を溶媒として使用し、圧力容器中、150℃以上の温度で反応させて得られる生成物を、架橋剤を用いて架橋反応させることを特徴とする、フォトレジスト用ノボラック樹脂の製造方法。

【請求項3】 架橋剤がアルデヒド類、またはフェノール類のジメチロール体であることを特徴とする、請求項1または請求項2記載のフォトレジスト用ノボラック樹脂の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フォトレジスト用ノボラック樹脂の製造方法、特に高感度、且つ高解像度のフォトレジスト用ノボラック樹脂の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】i線(波長365nm)を露光光源とするポジ型フォトレジストは、アルカリ可溶性のノボラック樹脂(ベース樹脂)と、例えば、ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルのような光分解性を有する感光剤から主に構成されており、IC、LSI等の半導体集積回路を製造する際のフォトリソグラフィにおいて、エッチング保護膜として利用されている。

【0003】ポジ型フォトレジストのベース樹脂としては、特開昭62-35349号公報に見られるような、m-クレゾールとp-クレゾールからのクレゾールノボラック樹脂や、特公平6-90441号公報に見られるような、キシレノール変性ノボラック樹脂が代表的である。

【0004】しかし近年、この半導体集積回路の製造において、IC、LSI等の高集積化がますます進み、より微細なパターン形成が要求されており、フォトリソグラフィ技術の発達と共に、使用されるフォトレジストのより高性能化が必要不可欠となっている。i線露光光源については、超解像技術と称される手法が開発され、それと共にフォトレジストには、線幅が0.30μmのパターン形成が可能であることが要求されている。この線幅が0.30μmという極めて微細なパターン形成を実現するためには、フォトレジストに対して非常に高い性能が要求され、この性能を満たすために、これまでにベース樹脂であるノボラック樹脂の改良や感光剤の探求が行われてきた。

【0005】その中で、特開昭60-159846号公報では、フェノール類とホルムアルデヒドを、亜鉛などの二価金属の有機酸塩を触媒に用いて、pH=4~7の

条件下で付加縮合させて合成した、核間メチレン結合のオルソ結合/パラ結合の比率が高いノボラック樹脂(ハイオルソノボラック樹脂)を、フォトレジストのベース樹脂に用いることによって、高性能化をはかっている。しかし、ハイオルソノボラック樹脂をベース樹脂として含むポジ型フォトレジストは、露光部と未露光部とアルカリ溶解速度の差が大きいとはされるものの、アルカリ溶解速度が樹脂の分子量に大きく依存しているため、その溶解速度の制御は困難になっている。

【0006】アルカリ溶解速度の制御には、所定の分子量、分子量分布を有するハイオルソノボラック樹脂を合成する必要があるが、実際にはその合成は難しく、前記特開昭60-159846号公報に示される方法によっても、未だ充分にアルカリ溶解速度を制御できるまでには至っていない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アルカリ溶解速度が充分に制御され、その結果線幅が0.30μmと言う極めて微細なパターン形成を可能とする、ポジ型フォトレジスト用ノボラック樹脂を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成すべく鋭意研究を行なった結果、フェノール類とアルデヒド類とを、無極性溶媒中、高温高圧下で反応させて得られる生成物を、架橋剤を用いて架橋反応させることにより、線幅が0.30μmと言う極めて微細なパターン形成を可能とする、ポジ型フォトレジスト用ノボラック樹脂が得られることを見出し、さらに検討を進めて本発明を完成するに至ったものである。

【0009】即ち本発明は、フェノール類とアルデヒド類とを、芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素を溶媒として使用し、圧力容器中、150℃以上の温度で反応させて得られる生成物を、架橋剤を用いて架橋反応させることを特徴とする、フォトレジスト用ノボラック樹脂の製造方法である。

## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明においては、先ず、フェノール類とアルデヒド類とを、無極性溶媒中、高温高圧下で反応させて、直鎖状、または極めて分岐の少ない形状のハイオルソノボラック樹脂を合成し、次に、アルデヒド類やフェノール類のジメチロール体を用いて、このハイオルソノボラック樹脂を架橋し、分岐させることにより、線幅が0.30μmのパターン形成を高感度に実現できる、フォトレジスト用ノボラック樹脂を得る。アルカリ溶解速度の制御の難しいハイオルソノボラックを、一旦、直鎖状または分岐の少ない構造に合成し、それを架橋させて分岐させると言う方法により、従来のフォトレジスト用樹脂に比べて構造をより高度に制御することができ、その結果アルカリ溶解速度を制御することができ

(3)

3

るに至ったと推測される。

【0011】本発明において使用するフェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、*m*-ブチルフェノール、トリメチルフェノール、レゾルシノール等が挙げられるが、中でも*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、3,5-キシレノールのように、2つのオルソ位に置換基が導入されていないものが好ましい。

【0012】また、アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド等が使用できるが、特にホルムアルデヒドや、パラホルムアルデヒドの

ように、嵩高い置換基のついていないものが好ましい。

【0013】無極性溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素や、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素が使用可能である。

【0014】無極性溶媒中における高温高压反応時の温度は、150℃以上で、好ましくは180～220℃、圧力は、その反応温度における溶媒の飽和蒸気圧であることが好ましく、必要に応じて溶媒の飽和蒸気圧以上に加圧しても構わない。また、アルデヒド類とフェノール類とのモル比は、0.5～1.2、好ましくは0.85～0.9の範囲とするのが良い。溶媒とフェノール類の重量比は、0.1以上であれば良いが、3～15とするのが好ましい。

【0015】本発明によって製造される樹脂の、核間メチレン結合のオルソ結合/パラ結合の比は、2.5以上が好ましく、また、重量平均分子量は3500～20000が好ましい。

【0016】一方、本発明において使用する架橋剤としては、前記のアルデヒド類や、例えば2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-*p*-クレゾール(*p*-クレゾールのジメチロール体)のような、フェノール類の芳香環に求電子置換反応、あるいは求核置換反応を起こす置換基を複数有するものが挙げられる。添加する架橋剤の量としては、高温高压反応時に仕込むフェノール類に対して、モル比で0.01～0.5であり、0.05～0.2が好ましい。架橋反応を促進するために必要に応じて触媒を添加することもできる。また、架橋反応時の温度は150℃以下であり、室温～100℃が好ましい。

【0017】また、感光成分としてはキノンジアジド化合物を用いる。キノンジアジド化合物の種類は、特に限定されるものではないが、例えば1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどを挙げることができる。これらのキノンジアジド化合物とノボラック樹脂の配合比は、1:1～1:6の範囲で用いるのが好ましい。

4

【0018】本発明のフェノール樹脂を用いるフォトリソ液の調製は、ノボラック樹脂とキノンジアジド化合物の濃度が5～50重量%となるように、均一で平滑な塗膜を与える溶剤に混合溶解することによって行なう。レジストの調製に適した溶剤としては、乳酸エチル、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、メチルセルソルブアセテート、エチルセルソルブアセテート、メトキシプロピルアセテート、乳酸-*n*-ブチル、メチルイソブチルケトン、キシレン等が挙げられる。その他さらに、必要に応じて界面活性剤、保存安定剤、染料などを添加することもできる。

【0019】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制約されるものではない。

【0020】《実施例1》攪拌機、熱交換機、温度センサー、圧力計、および安全弁を装備した、容量10Lのオートクレーブに、*m*-クレゾール400部、*p*-クレゾール100部、パラホルムアルデヒド(純度88%)138部、およびキシレン5000部を仕込んで、200℃±2℃まで昇温させ、6時間その温度に保持した。80℃まで反応液を冷却した後、パラホルムアルデヒド14部と硫酸5部を加え、80℃±2℃に3時間保持した。減圧下でキシレン及び未反応クレゾールを留去し、ノボラック樹脂を得た。NMRにより求めた核間メチレン結合のオルソ結合/パラ結合の比は、4.4であった。また、GPCにより求めた重量平均分子量は4700、分子量分布は2.7であった。

【0021】《実施例2》実施例1と同じオートクレーブに、*m*-クレゾール200部、3,5-キシレノール226部、*p*-クレゾール100部、パラホルムアルデヒド(純度88%)138部、およびキシレン5000部を仕込んで、200℃±2℃まで昇温させ、6時間その温度に保持した。80℃まで反応液を冷却した後、パラホルムアルデヒド14部と硫酸5部を加え、80℃±2℃に3時間保持した。減圧下でキシレン、未反応クレゾール及び未反応キシレノールを留去し、ノボラック樹脂を得た。NMRにより求めた核間メチレン結合のオルソ結合/パラ結合の比は、4.5であった。GPCにより求めた重量平均分子量は6400、分子量分布は3.2であった。

【0022】《実施例3》実施例1と同じオートクレーブに、*m*-クレゾール400部、*p*-クレゾール100部、パラホルムアルデヒド(純度88%)138部、およびキシレン5000部を仕込んで、200℃±2℃まで昇温させ、6時間その温度に保持した。80℃まで反応液を冷却した後、2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-*p*-クレゾール78部と硫酸5部を加え、80℃±2℃に3時間保持した。減圧下でキシレン及び未反応クレゾールを留去し、ノボラック樹脂を得た。NMRにより

(4)

5

求めた核間メチレン結合のオルソ結合/パラ結合の比は、4.7であった。GPCにより求めた重量平均分子量は5600、分子量分布は2.9であった。

【0023】《比較例1》攪拌機、温度計、還流管、および逐添装置のついた3Lの4つ口フラスコに、m-クレゾール400部、p-クレゾール100部、および酢酸1部を仕込んで、100℃まで昇温させた後、37%ホルマリン308部を、逐添装置を使用して1.5時間で逐添した後、還流温度で1時間反応させた。常圧下で130℃まで加熱して脱水した後、減圧下で未反応クレゾールを除去し、ノボラック樹脂を得た。NMRにより求めた核間メチレン結合のオルソ結合/パラ結合の比は、1.5であった。GPCにより求めた重量平均分子量は4600、分子量分布は4.1であった。

【0024】《比較例2》比較例1と同じ3Lの4つ口フラスコに、m-クレゾール200部、3,5-キシレノール226部、p-クレゾール100部、および酢酸1部を仕込んで、100℃まで昇温させた後、37%ホルマリン308部を、逐添装置を使用して1.5時間で逐添した後、還流温度で1時間反応させた。常圧下で130℃まで加熱して脱水した後、減圧下で未反応クレゾール及び未反応キシレノールを除去し、ノボラック樹脂を得た。NMRにより求めた核間メチレン結合のオルソ結合/パラ結合の比は、1.6であった。GPCにより求めた重量平均分子量は5300、分子量分布は4.3であった。

【0025】《比較例3》比較例1と同じ3Lの4つ口フラスコに、m-クレゾール400部、p-クレゾール100部、酢酸亜鉛1部を仕込んで、100℃まで昇温させた後、37%ホルマリン308部を、逐添装置を使用して1.5時間で逐添した後、還流温度で1時間反応

6

\*させた。常圧下で130℃まで加熱して脱水した後、減圧下で未反応クレゾールを除去し、ノボラック樹脂を得た。NMRにより求めた核間メチレン結合のオルソ結合/パラ結合の比は、2.5であった。GPCにより求めた重量平均分子量は4900、分子量分布は4.1であった。

【0026】実施例1~3、および比較例1~3で得られたノボラック樹脂100重量部を、ナフHキノン1、2-ジアジド-5-スルホン酸の2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンエステル30重量部と共に、エチルセルソルブアセテート400重量部に溶解し、レジスト液を調合した。これらの各組成物を0.2μmのメンブレンフィルターを用いてろ過し、レジスト液サンプルとした。

【0027】これを常法によって洗浄したシリコンウエハーに、回転塗布機を用いて乾燥塗膜1.0μm厚となるように塗布した。次いで、このシリコンウエハーを110℃で90秒間ホットプレート上で乾燥させた。その後、縮小投影露光装置を用いテストチャートマスクを介して露光し、現像液(2.38%のテトラアンモニウム水溶液)を用いて50秒間現像し、水洗した後乾燥した。

【0028】現像後のレジストパターンをついたこれらのシリコンウエハーを、130℃に設定したクリーンオープン中に30分間放置した後、走査型電子顕微鏡によりレジストパターンの観察を行ない、解像度、感度、及び露光裕度について評価した。評価結果をまとめて表1に示した。

【0029】

【表1】

表1.

	解像度 (μmL&S)	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	露光裕度
実施例1	0.30	220	1.17
実施例2	0.28	240	1.25
実施例3	0.30	220	1.18
比較例1	0.35	280	1.07
比較例2	0.33	300	1.06
比較例3	0.32	270	1.04

【0030】表1の結果から分かるように、本発明によるフェノール樹脂を用いた実施例のフォトレジストは、比較例に比べて、解像度、感度、及び露光裕度のいずれも優れた値を示した。

【0031】

【発明の効果】本発明の製造方法により得られるノボラック樹脂を配合したポジ型フォトレジストは、高感度で、解像度に優れ、線幅が0.30μmと云う極めて微細なパターンを形成することができ、半導体集積回路の一層の高集積化に役立ち有用である。

(5)

フロントページの続き

Fターム(参考) ZH025 AA00 AA01 AA02 AB16 AC01  
AD03 BE01 CB29 CB51 CB56  
4J031 CA06 CA12 CA13  
4J032 CA03 CA04 CA06 CE03 CE06  
CE12 CG01  
4J033 CA01 CA02 CA03 CA05 CA11  
CA12 CA13 CB02 CB03 CB25  
HA02 HA12 HA21 HA23 HB10

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-264941

(43)Date of publication of application : 26.09.2000

(51)Int.Cl.

C08G 8/04  
C08G 61/02  
C08G 85/00  
G03F 7/032

(21)Application number : 11-069880

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 16.03.1999

(72)Inventor : AMANO KOJI  
MURAYAMA MITSUMOTO

## (54) PRODUCTION OF NOVOLAK RESIN FOR PHOTORESIST

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing a novolak resin for a positive-type photoresist, capable of sufficiently controlling its dissolving speed in alkali, and consequently forming such an extremely fine pattern that the line width is 0.30  $\mu$ m.

**SOLUTION:** This method for producing a novolak resin for a photoresist comprises reacting a phenol with an aldehyde using an aromatic hydrocarbon or an aliphatic hydrocarbon as a solvent at a temperature of 150° C in a pressure vessel, then subjecting the reaction product to crosslinking reaction using a crosslinking agent, such as the aldehyde or a dimethylol compound derived from the phenol.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office